

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4.

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 471/08

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 11 069 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 11 069

⑫

Aktenzeichen:

P 26 11 069.0

⑬

Anmeldetag:

16. 3. 76

⑭

Offenlegungstag:

30. 9. 76

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

17. 3. 75 USA 558769

⑮

Bezeichnung:

Verfahren zur Gewinnung von im wesentlichen reinem
Triäthylendiamin

⑰

Anmelder:

Texaco Development Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑱

Vertreter:

Schupfner, G., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Ass., 2000 Hamburg

⑲

Erfinder:

Keating, Kenneth Patrick, Austin, Tex. (V.St.A.)

DT 26 11 069 A 1

2611069

Patentassessor
Dr. Gerhard Schurfner
Deutsche Texaco AG
Mittelweg 180
2000 Hamburg 13

Hamburg, den 11. März 1976
726/sg
T 76 007 D

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION
135 East 42nd Street
New York, N.Y. 10017
U.S.A.

Verfahren zur Gewinnung von im wesentlichen reinem
Triäthylendiamin

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von im wesentlichen reinem Triäthylendiamin.

Triäthylendiamin, das im folgenden mit "TEDA" abgekürzt werden soll, ist ein wertvolles technisches Produkt und findet besonders Verwendung als Beschleuniger oder Katalysator bei der Herstellung von Urethan-Verbindungen durch Umsetzung einer Vielzahl von Isocyanaten mit Polyolen. Es sind einige Verfahren zur Herstellung von rohem TEDA bekannt. Darunter ein Verfahren, das von O. Hromatka et al. in "Berichte..." 76 (1943), S. 712-717 beschrieben ist und das das Erhitzen des Dihydrochlorids von N-(2-hydroxyäthyl)-piperazin vorsieht. Bei einem anderen bekannten Verfahren erfolgt die Herstellung von TEDA durch Zyklisierung von dampfförmigem N-Hydroxyäthylpiperazin in der Dampfphase in Gegenwart eines sauren Feststoffkatalysators. Ein weiteres, aus der US-PS 3 080 371 bekanntes Verfahren sieht das Erhitzen von N-(2-Hydroxyäthyl)-piperazin in der Flüssigphase und in Gegenwart eines Mono- oder Dicar-

609840/1106

bonsäure-Katalysators bei einer Temperatur von etwa 230 - 350°C vor.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von TEDA führen zur Bildung roher Umsetzungsgemische, die außer TEDA noch Wasser, Nebenprodukte wie Piperazin und hochmolekulare Polymerisate, Katalysatoren sowie gegebenenfalls Lösungsmittel enthalten. Aus diesen rohen Umsetzungsgemischen wird das TEDA gewöhnlich durch fraktionierende Destillation abgetrennt und anschließend durch Kristallisation weiter gereinigt. Das in dieser Weise erhaltene, im wesentlichen reine TEDA wird dann zur Verwendung als Beschleuniger bei der Herstellung von Urethan-Verbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst.

Die beschriebenen bekannten Arbeitsweisen zur Gewinnung von reinem TEDA bzw. seinen Lösungen haben jedoch verschiedene Nachteile. Reines TEDA besitzt einen Erstarrungspunkt von 159,8 °C und einen Siedepunkt von 174 °C, ist demnach nur in einem engen Temperaturbereich von 14,2 °C flüssig. Es ist daher außerordentlich schwierig, außer durch Kristallisation reines TEDA mit den bekannten Verfahren aus rohen Umsetzungsgemischen zu gewinnen. So läßt es sich z. B. durch übliche Destillationen in reiner Form nicht erhalten. Außerdem erstarrt TEDA leicht schon in der Destillierapparatur und verstopft den Kühler und alle Rohrleitungen. Auch kristallines TEDA läßt sich schwer handhaben, da es sowohl hygroskopisch als auch toxisch ist und entsprechende Ausrüstung und Vorkehrungen erfordert.

Da man bei der Herstellung der üblichen Urethan-Verbindungen gewöhnlich flüssige Ausgangsstoffe einsetzt und das feste TEDA schwierig zu handhaben, zu lagern und zu befördern ist, wird das feste TEDA normalerweise in einem geeigneten Lösungsmittel, nämlich dem mit den Urethan-Verbindungen verträglichen Dipropylenglykol, gelöst. Solche TEDA-Lösungen wurden bisher hergestellt, indem zunächst reines TEDA nach den beschriebenen Verfahren hergestellt und anschließend in einem Lösungsmittel gelöst wurde.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die Gewinnung von im wesentlichen reinem TEDA aus den Umsetzungsgemischen zu verbessern und eine als Katalysator für die Herstellung von Urethan-Verbindungen unmittelbar gebrauchsfähige Lösung von TEDA in einem dazu geeigneten Lösungsmittel bereitzustellen, ohne daß das gewonnene TEDA durch eine Kristallisationsbehandlung gereinigt werden muß.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung von im wesentlichen reinem Triäthylendiamin durch Umsetzung geeigneter Ausgangsverbindungen bei erhöhter Temperatur, destillative Abtrennung eines Triäthylendiamin enthaltendem Rohprodukts aus dem Umsetzungsgemisch und nachfolgende Reinigung dieses Rohprodukts, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Triäthylendiamin enthaltenden Rohprodukt Propylenglykol zusetzt und aus dem erhaltenen Gemisch eine Lösung von im wesentlichen reinem Triäthylendiamin in Propylenglykol durch fraktionierende Destillation gewinnt.

Das Verfahren der Erfindung geht aus von Umsetzungsgemischen, die in üblicher Weise, etwa nach dem in der US-PS 3 080 371 beschriebenen Verfahren, erhalten werden, indem man N-(2-Hydroxyäthyl)-piperazin mit einem Carbonsäure-Katalysator in flüssiger Phase unter Rühren auf 240 - 270 °C erhitzt und ein TEDA enthaltendes Rohprodukt abdestilliert.

Nach dem Verfahren der Erfindung wird dieser Rohproduktfraktion ^{vorzugsweise} zunächst soviel Wasser zugesetzt, daß der Wasseranteil dieses flüssigen Rohprodukts 45 - 55 Gew.-% beträgt.

Diesem wasserhaltigen Rohprodukt wird dann Propylenglykol zugesetzt und das erhaltene Gemisch wird fraktionierend destilliert. Dabei erhält man als Überkopfprodukte dieser Destillation zunächst Wasser, Piperazin und andere niedriger siedende Nebenprodukte bis zu einer Kopftemperatur von etwa 184°C. Schließlich wird bei einer Kopftemperatur von 184 - 195 °C bei Atmosphärendruck eine Fraktion gewonnen, die aus

einer 33 - 37 Gew.-% im wesentlichen reines TEDA enthaltenden Propylenglykollösung besteht. Diese Lösung kann unmittelbar, d. h. ohne weitere Reinigung, als Katalysator für die Herstellung von Urethan-Verbindungen eingesetzt werden, da sie praktisch frei von Nebenprodukten der Umsetzung ist.

Die destillative Gewinnung der TEDA-Lösung kann ansatzweise, halb-kontinuierlich oder bevorzugt, unter Verwendung einer Mehrzahl von Destillationskolonnen, kontinuierlich erfolgen. Propylenglykol, das mit den zur Urethanherstellung üblicherweise verwendeten Verbindungen verträglich ist, besitzt einen Siedepunkt von 187 °C, der dem Siedepunkt von TEDA sehr nahe kommt. Propylenglykol destilliert daher in den gebräuchlichen Destillieranlagen gemeinsam mit TEDA ab und läßt sich zu reinen TEDA-Lösungen kondensieren. Diese Lösungen sind lagerbeständig.

Die nach dem Verfahren der Erfindung gewonnenen TEDA-Lösungen zeichnen sich bei jeder TEDA-Konzentration durch niedrigere Erstarrungspunkte als im Handel befindliche Lösungen von TEDA in Glykolen aus. So erstarrt z. B. eine Lösung, die 33 Gew.-% TEDA in Propylenglykol enthält und von der Fa. Air Products and Chemicals, Houdry Division, Philadelphia, Pa, V.St.v.A unter dem Handelsnamen "DABCO 33-IV" vertrieben wird, bei etwa 0 °C. Demgegenüber hatte eine erfindungsgemäß gewonnene Lösung von 33 Gew.-% TEDA in Propylenglykol einen Erstarrungspunkt von etwa -23 °C.

Beim Verfahren der Erfindung wird das in an sich bekannter Weise erhaltene, TEDA enthaltende Rohprodukt vorzugsweise zunächst mit Wasser verdünnt. Dieser Wasserzusatz ist zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht unbedingt notwendig, jedoch zweckmäßig, da sich TEDA im Wasser löst und das wasserhaltige Rohprodukt sich leichter handhaben läßt, insbesondere bei tieferen Temperaturen, ohne daß das gelöste TEDA ausfällt oder erstarrt.

Der zweckmäßige Anteil des Wassers im Rohprodukt hängt von der Temperatur, der es ausgesetzt wird, und von der TEDA-Konzentration ab und kann durch einfache Versuche ermittelt werden. Bevorzugt wird dem TEDA enthaltenden Rohprodukt soviel Wasser zugesetzt, daß sein Anteil etwa 45 - 55 Gew.-% beträgt.

Der Anteil des Propylenglykols, das dem Rohprodukt zugesetzt wird, muß so groß sein, daß praktisch alles TEDA, das im Rohprodukt enthalten ist, gemeinsam mit dem Propylenglykol abdestillieren kann, ohne zu erstarren. Vorzugsweise wird dem Rohprodukt soviel Propylenglykol zugesetzt, daß die gewonnene Produktfraktion TEDA in einer Konzentration von etwa 33 - 37 Gew.-% enthält. Dieser Bereich ist zweckmäßig, weil die handelsüblichen Glykollösungen gewöhnlich ca. 33 Gew.-% TEDA enthalten.

Das Gemisch aus dem Rohprodukt, Propylenglykol sowie gegebenenfalls Wasser wird hernach nach einem der üblichen Verfahren bei Unter-, Über- oder Atmosphärendruck fraktionierend destilliert. Dabei ist es möglich, dem zu destillierendem Rohproduktgemisch ein Azeotropiermittel, wie Toluol, Xylol und dergleichen zuzusetzen, um die Hauptmenge des Wassers azeotrop abzudestillieren.

Für das Verfahren der Erfindung lassen sich die Rohprodukte einsetzen, die bei einem der bekannten Verfahren zur Herstellung von TEDA erhalten werden. Auch die Rohprodukte der in der Dampfphase durchgeführten Herstellungsverfahren sind geeignete Ausgangsstoffe. Da jedoch die meisten dieser in der Dampfphase arbeitenden Herstellungsverfahren zu einem Rohprodukt, das im Bereich der zu gewinnenden Produktfraktion siedende Nebenprodukte enthält, führen, kann die Reinheit der Produktfraktion beeinträchtigt werden. In diesen Fällen kann es zweckmäßig sein, aus den Rohprodukten von Dampfphase-Verfahren störende Nebenprodukte zu entfernen, ehe diese Rohprodukte bei dem Verfahren der Erfindung eingesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Das bei diesen Beispielen eingesetzte Rohprodukt wurde in an sich bekannter Weise erhalten, indem N-(2-Hydroxyäthyl)-piperazin in Gegenwart einer katalytischen Menge einer aromatischen Carbonsäure auf eine Temperatur von 245 - 260 °C erhitzt wurde. Dem Umsetzungsgemisch wurde ferner ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe zugesetzt, das einen Siedepunkt von ca. 260 °C aufwies und unter dem geschützten Handelsnamen "Dowtherm A" vertrieben wird. Die Umsetzung wurde in einem geschlossenen Gefäß, das mit einem Rührer versehen und mit einer Destillierkolonne verbunden war, durchgeführt und das Kohlenwasserstoffgemisch diente als Lösungsmittel. Die aus dem Umsetzungsgemisch aufsteigenden und die Destillierkolonne passierenden Dämpfe wurden in einem nachfolgenden Kühler zu dem Rohprodukt kondensiert. Nach einem Zusatz von Wasser hatte dieses DEFA enthaltende Rohprodukt folgende Zusammensetzung: 33 Gew.-% TEDA; 0,8 Gew.-% N-(2-Hydroxyäthyl)-piperazin; 0,2 Gew.-% Piperazin; 65,8 Gew.-% Wasser sowie ca. 0,2 Gew.-% unbekannte höhere Nebenprodukte. Dieses wasserhaltige Rohprodukt wurde bei den folgenden Beispielen eingesetzt.

Beispiel 1:

Eine azeotropische Destillieranlage wurde mit 386 g Propylenglykol, 75 g Dipropylenglykol, 453 g Cyclohexan und 595 g des wässrigen Rohprodukts (mit vorstehender Zusammensetzung) beschickt. Das Gemisch wurde dann erwärmt und das Wasser als Azeotrop mit Cyclohexan bei Atmosphärendruck bis zu einer Kolbentemperatur von 174 °C abgetrieben, wobei ein Teil des Cyclohexans mit abdestilliert. Nach dem Abkühlen enthielt der Kolben noch 666 g Flüssigkeit. Diese wurde in den Kolben einer üblichen Flash-Destillieranlage umgefüllt und bei Atmosphärendruck destilliert, wobei zwei Fraktionen erhalten wurden.

Die erste Fraktion enthielt das restliche Cyclohexan und fiel bei einer Endtemperatur am Kopf von 184 °C an. Die zweite Fraktion wurde bei einer Kopftemperatur von 184 - 185 °C aufgefangen, wog 486 g und bestand aus einer 34,7 Gew.-% Triäthylendiamin enthaltenden Lösung in Propylenglykol, das geringe Anteile Dipropylenglykol enthielt. Die zweite (Produkt-) Fraktion war klar, hellfarbig und enthielt nur 0,05 Gew.-% Wasser. Die im Kolben hinterbliebene Flüssigkeit war überwiegend Dipropylenglykol, das nur zugesetzt worden war, um einen Destillationsrückstand zu erhalten. Die Flash-Destillation ließ sich ohne Erstarrung von DETA im Kühler durchführen.

Beispiel 2: (Vergleich)

In diesem Beispiel wurde zum Vergleich mit Beispiel 1 als Lösungsmittel nur Dipropylenglykol verwendet.

Nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde ein Gemisch von 461 g Dipropylenglykol, 453 g Cyclohexan und 595 g des Rohprodukts (das 33 Gew.-% TEDA enthielt) der Azeotropdestillation unterworfen. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wog 713 g und wurde in die Flash-Destillierapparatur von Beispiel 1 gegeben und destilliert. Die erste Fraktion wurde wiederum bis zum Erreichen einer Kopftemperatur von 184 °C abgenommen. Die zweite (Produkt-) Fraktion wurde bei einer Kopftemperatur von 184 - 222 °C gesammelt. Dabei trat jedoch Verstopfung des Kühlers durch erstarrendes TEDA ein, und die Destillation ließ sich nur unter großen Schwierigkeiten in Gang halten.

Beispiel 3:

Eine übliche, mit Rückflußkühler versehene Destillieranlage wurde mit 461 g Propylenglykol und 595 g des wasserhaltigen Rohprodukts (mit 33 Gew.-% TEDA) beschickt. Dieses Gemisch wurde bei atmosphärischem Druck destilliert, und es wurden drei Fraktionen gesammelt. Kopftemperaturen, Rücklaufverhältnis und Gewicht der drei Fraktionen sind aus Tabelle I er-

sichtlich:

Tabelle I

<u>Fraktion Nr.</u>	<u>Kopftemp., °C</u>	<u>Rücklauf- verhältnis</u>	<u>Gewicht, g</u>
1	bis zu 121	5:5	388
2	121 - 185	20:5	68
3	185 - 187	5:5	489

Die erste Fraktion bestand im wesentlichen aus Wasser, die zweite Fraktion enthielt Triäthylendiamin, Propylenglykol, Wasser und einen beträchtlichen Anteil von Piperazin, das aus dem eingesetzten Rohprodukt stammte. Die dritte oder Produktfraktion war eine klare, hellfarbige Flüssigkeit, die 0,36 Gew.-% Wasser, 29 Gew.-% Triäthylendiamin und im übrigen Propylenglykol, das ganz geringfügige Anteile Piperazin aufwies, enthielt. Die Destillation verlief platt und ohne jedes Anzeichen einer Erstarrung von TEDA in der Destillieranlage.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Gewinnung von im wesentlichen reinem Triäthylendiamin durch Umsetzung geeigneter Ausgangsverbindungen bei erhöhter Temperatur, destillative Abtrennung eines Triäthylendiamin enthaltendem Rohprodukts aus dem Umsetzungsgemisch und nachfolgende Reinigung dieses Rohprodukts, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man dem Triäthylendiamin enthaltenden Rohprodukt Propylenglykol zusetzt und aus dem erhaltenen Gemisch eine Lösung von im wesentlichen reinem Triäthylendiamin in Propylenglykol durch fraktionierende Destillation gewinnt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Triäthylendiamin enthaltende Rohprodukt vor dem Zusatz von Propylenglykol durch Zusatz von Wasser auf einen Wasseranteil von 45 - 55 Gew.-% gebracht wird.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß aus dem mit Propylenglykol sowie gegebenenfalls Wasser verdünnten Rohprodukt die aus Propylenglykol und im wesentlichen reinem Triäthylendiamin bestehende Produktfraktion bei einer Kopftemperatur von 185 - 195 °C unter Atmosphärendruck abdestilliert und anschließend kondensiert wird.
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß dem gegebenenfalls mit Wasser verdünnten Rohprodukt soviel Propylenglykol zugesetzt wird, daß die gewonnene Produktfraktion 33 - 37 Gew.-% Triäthylendiamin enthält.

- 5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das eingesetzte Rohprodukt in an sich bekannter Weise durch Erhitzen von N-(2-Hydroxyäthyl)-piperazin in Gegenwart eines Carbonsäure-Katalysators auf eine Temperatur von 230 - 350 °C und Kondensieren der Dämpfe dieses Umsetzungsgemisches hergestellt wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)